Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile

von

Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich Alexanders-Universität

zu Erlangen

vorgelegt

von

Karl Lendrich
aus Langensalza.

1891.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler. Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 56.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie unter Leitung des Herrn Hofrat Prof. Dr. A. Hilger und im physikalischen Institut unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger und Herrn Prof. Dr. Wiedemann für die gütige Unterstützung, die sie mir bei der Arbeit zu Teil werden liessen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0087

Die ersten Versuche, den Bitterstoff aus Menyanthes trifoliata rein abzuscheiden, wurden zuerst von Trommsdorf und später von Brandes gemacht, ohne jedoch von Erfolg begleitet zu sein. Erst im Jahre 1861 gelang es Ludwig und Kromayer,[1] den Bitterstoff aus Menyanthes trifoliata zu isolieren. Sie fällten die heifs bereiteten, geklärten und konzentrierten wässrigen Auszüge mit Gerbsäure, trockneten den gewaschenen Niederschlag mit geschlemmtem Bleioxyd auf dem Wasserbade ein und kochten die trockene Masse mit 85 prozentigem Weingeist aus. Der terpentinartige Verdunstungsrückstand der weingeistigen Tinktur wurde wiederholt mit Wasser und Äther gewaschen und seine heifs bereitete wässrige Lösung nach dem Erkalten wiederum mit Gerbsäure gefällt. Der pflasterartige Niederschlag wird aufs Neue in weingeistiger Lösung mit Bleioxyd zersetzt, eingetrocknet, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgekocht, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und nach Zusatz von Wasser verdunstet.

Nach einer späteren Angabe von Kromayer digeriert derselbe den möglichst konzentrierten wässrigen Auszug des Fieberklees bei 60—70° mit gekörnter Knochenkohle bis zur Entbitterung, kocht dann die mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Kohle mit Weingeist aus und konzentriert den heifs filtrierten Auszug durch Destillation bis zum Extrakt. Dieses wird zunächst zur Entfernung eines zweiten im Fieberklee vorkommenden, aber nicht näher untersuchten, kratzend schmeckenden Stoffes mit Äther behandelt und dann in wässriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser gewaschenen Niederschlag trocknet man mit Bleiweifs ein, zieht den

[1] Husemann, Hilger, Pflanzenstoffe 1884, Bd. II pag. 1279.

Rückstand mit Weingeist aus, entfärbt den Auszug durch Knochenkohle, verdunstet, fällt die wässrige Lösung nochmals mit Gerbsäure und verfährt in der oben angegebenen Weise weiter. So dargestellt bildet der Bitterstoff (Menyanthin) eine amorphe, gelbliche Masse, die beim Trocknen über Schwefelsäure allmählich fest wird.

Er schmeckt stark und rein bitter und reagiert neutral. Bei 60—65° erweichend, schmilzt der Bitterstoff bei 100—115° zu einer dünnen klaren Flüssigkeit, die zu einer harten, durchsichtigen Masse wieder erstarrt. Er löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Äther. Die kochend gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig.

Für die Zusammensetzung wurde von Ludwig und Kromayer zuerst die Formel $C_{22} H_{36} O_{11}$, später von Kromayer die Formel $C_{30} H_{46} O_{14}$ aufgestellt. Beim stärkeren Erhitzen wird das Menyanthin zerstört; konzentrierte Schwefelsäure giebt damit eine gelbbraune, beim Stehen violett werdende und auf Zusatz von Wasser graue Flocken abscheidende Lösung.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Spaltung in gährungsfähigen Zucker und Menyanthol ($C_8 H_8 O$?). Kromayer giebt für diese Spaltung die noch unzuverlässige Gleichung:

$$C_{30} H_{46} O_{14} = 3\ C_8 H_8 O + C_6 H_{12} O_6 + 5\ H_2 O.$$

Das Menyanthol ist ein farbloses, schwer flüchtiges, dem Bittermandelöl ähnlich riechendes, sauer reagierendes Öl, das sich beim Stehen an der Luft, auch beim Schmelzen mit Kali in eine krystallinische, sublimierbare Säure verwandelt.

Nach der Dissertation von Liebelt[1] wird die Darstellung in folgender Weise vereinfacht.

Man rührt das Extrakt der Blätter vom Fieberklee zu einer dickflüssigen Masse an und schüttelt längere Zeit mit Alkohol. Der beim späteren Stehen sich absetzende Alkoholauszug wird abgetrennt und die Extraktion mehrmals wiederholt. Von den Alkoholauszügen wird der Weingeist abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Tierkohle behandelt, bis diese allen Bitterstoff aufgenommen hat. Die Tierkohle wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht, um das Menyanthin in diesen überzuführen. Wiederum wird der Alkohol

[1] Wiggers u. Husemann, Jahresbericht 1878, pag. 119.

abdestilliert und aus seinem in Wasser aufgenommenen Rückstande das Menyanthin durch Gerbsäure gefällt. Aus dem mit Wasser ausgekneteten Niederschlage wird durch Behandlung mit Alkohol und Bleiweifs das Menyanthin frei gemacht, welches dann durch Wiederlösen in Alkohol und Entfärbung mit Tierkohle, Behandlung mit Äther, welcher eine fremde Beimengung aufnimmt, gereinigt wird.

Endlich wurde nochmals die Behandlung mit Gerbsäure etc. vorgenommen. So dargestellt enthielt das Menyanthin 56,22 Proz. C, 7,04 Proz. H und 36,74 Proz. O, was ziemlich genau mit den Bestimmungen von Kromeyer übereinstimmt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Menyanthin Traubenzucker und das aldehydische Menyanthol. Es entstehen aber dabei bedeutende Mengen harziger Nebenprodukte und das Menyanthol Liebelt hat nicht die Zusammensetzung, welche Kromayer ermittelte. (L. fand 72,32 Proz. C und 9,75 Proz. H.)

Eine weitere Differenz zwischen den Resultaten beider Forscher liegt darin, dafs Liebelt keine krystallinische Menyanthsäure, sondern nur harzige Produkte durch Oxydation des Menyanthols erzielen konnte.

Über den aus Erythraea centaurium gewonnenen Bitterstoff, Erythrocentaurin, findet man in Husemann-Hilgers Pflanzenstoffe folgendes:

Zieht man nach Mehn das wässrige Extrakt des Tausendgüldenkrautes, Erythraea centaurium, mit Weingeist und den Verdunstungsrückstand der weingeistigen Tinktur mit Äther aus, so scheidet die ätherische Lösung beim freiwilligen Verdunsten Krystalle aus, die man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Wasser und Äther mit Beihilfe von Tierkohle rein und farblos erhält. Die Ausbeute beträgt $^1/_{3000}$ vom Gewichte des Tausendgüldenkrautes.

Die an sich farblosen, geruch- und geschmacklosen, neutral reagierenden Krystalle schmelzen bei 136° und erstarren wieder krystallinisch. An der Sonne färben sie sich schnell rosa und dann lebhaft rot, werden aber beim Erwärmen auf 130° wieder völlig entfärbt. Die Färbung tritt auch in sauerstofffreien Gasen auf.

Von kaltem Wasser erfordert das Erythrocentaurin 1630 Teile,

von kochendem etwa 35 Teile, von 86proz. Weingeist 48 Teile, von Äther 245 Teile, von Chloroform 13½ Teile zur Lösung. Schwefelkohlenstoff, Benzol, flüchtige und fette Öle lösen es leicht. Konzentrierte Schwefelsäure giebt damit farblose Lösung, aus der es durch Wasser unverändert wieder gefällt wird. Die wässrige Lösung wird weder durch Metallsalze, noch durch Gerbsäure gefällt. Salpetersäure, Salzsäure, Chromsäure, Brom und Jod wirken nicht auf das Erythrocentaurin ein. Nur Chlor erzeugt beim Überleiten über die schmelzende Substanz ein krystallisierbares Zersetzungsprodukt, und übermangansaures Kali zersetzt schon in der Kälte.

Methoden zur Isolierung der Bitterstoffe aus Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium.

Bei der Isolierung der Bitterstoffe aus Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium wurde ein Mal das Verhalten der wässrigen und alkoholischen Pflanzenauszüge beim Digerieren mit Baryum- resp. Calciumhydroxyd, das andere Mal die Löslichkeit der Bitterstoffe beim Erschöpfen der grob gestofsenen Pflanzen mit Äther und Alkohol studiert.

I. Verhalten der Bitterstoffe gegen Baryum- und Calciumhydroxyd. Digeriert man die grob gestofsenen Kräuter von Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium einige Zeit bei 50—60° C. im Wasserbade mit zweiprozentigem Barytwasser oder mit Kalkwasser, so zeigt sich, dafs der bittere Geschmack der Pflanzenpulver vollständig verschwunden ist. Es mufs demnach entweder eine geschmacklose Verbindung mit Baryum oder Calcium entstanden oder eine Zersetzung vor sich gegangen sein.

Zur weiteren Untersuchung wurden daher die abgepreſsten und filtrierten Auszüge eingeengt und in der Wärme zur Fällung des Baryts resp. Kalks Kohlensäure eingeleitet. Die Filtrate zeigten keinen bitteren Geschmack, gaben aber auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure weitere Fällungen, ohne dafs der Bitterstoff regeneriert wurde. Ebenso verhielten sich die alkoholischen Auszüge gegen zweiprozentige alkoholische Barytlösung.

Es machte sich aber bei der Behandlung mit Baryt- und Kalkwasser, sowohl bei Menyanthes trifoliata als auch bei Erythraea centaurium ein angenehmer aromatischer Geruch bemerkbar, der, wie sich später herausstellte, von Spaltungsprodukten der Bitterstoffe

herrührte. Es war also auf diesem Wege nicht möglich, eine Isolierung der Bitterstoffe zu erzielen.

II. Verhalten der Bitterstoffe gegen Lösungsmittel. Es wurde nun das Verhalten der Bitterstoffe gegen Lösungsmittel studiert und dabei gefunden, dafs bei einer Extraktion der lufttrockenen und grob gepulverten Kräuter zuerst mit Äther und nachher mit 98 prozentigem Alkohol aller Bitterstoff denselben entzogen war, und dafs sowohl die ätherischen wie alkoholischen Auszüge Bitterstoff enthalten. Durch Destillation wurden die Auszüge zur Extraktkonsistenz gebracht und wie folgt weiter verarbeitet.

Isolierung des Bitterstoffes aus Menyanthes trifoliata.

I. Ätherischer Auszug. Das ätherische Extrakt von Menyanthes trifoliata, welches neben dem Bitterstoffe die Fettsäureester und in Äther löslichen Farbstoffe der Pflanze enthielt, zeigte sich frei von Gerbstoff und enthielt nur geringe Spuren anorganischer Bestandteile und machte es so besonders geeignet zur Isolierung des Bitterstoffes.

Zur Trennung des Bitterstoffes von den Fettsäureestern wurde das Extrakt so lange mit destilliertem Wasser von 50—60° C. ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr bitter schmeckte. Es wurde so eine schwach sauer reagierende, weingelbe, etwas opalisierende Lösung des Bitterstoffes erhalten. Das beim Ausziehen des ätherischen Extraktes mit Wasser Zurückbleibende wurde wie später folgt weiter verarbeitet.

Zur weiteren Reinigung wurde die wässrige Bitterstofflösung mit feuchtem Aluminiumhydroxyd geschüttelt und so nach dem Filtrieren eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung erhalten, in welcher durch Prüfen mit Eisenchloridlösung die Abwesenheit von Gerbstoff konstatiert wurde. Um den Einfluſs der atmosphärischen Luft zu vermeiden, wurde jetzt die Bitterstofflösung im Vacuumapparat eingedampft und zuletzt mit reinem Quarzsand zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wurde mit absolutem Alkohol erschöpft, die alkoholischen Auszüge an einem kühlen Ort zum Absetzen bei Seite gestellt, dann filtriert, das Filtrat durch Destillation auf ein kleineres Volumen gebracht und mit einem gleichen Volumen Äther gemischt, wodurch den Bitterstoff noch begleitende Verunreinigungen gefällt wurden. Die Äther-Alkohollösung des Bitter-

stoffes wurde vom Niederschlage durch Filtrieren getrennt, der Äther durch Destillation entfernt und die zurückbleibende alkoholische Lösung mit reiner Tierkohle in einem Kolben mit Rückflufskühler gekocht, filtriert und immer wieder mit neuen Mengen Tierkohle behandelt. Auf diese Weise gelang es, eine kaum gelb gefärbte Lösung des Bitterstoffes zu erhalten. Der Alkohol wurde hierauf im Kohlensäurestrom, um auch hier die Einwirkung der Luft zu vermeiden, abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb so der Bitterstoff als gelbe, terpentinartige Masse von rein bitterem Geschmack, der, wie weiter unten folgt, geprüft und verarbeitet wurde.

II. Alkoholischer Auszug. Um aus dem alkoholischen Extrakt von Menyanthes trifoliata den Bitterstoff zu isolieren, wurde dasselbe mit destilliertem Wasser aufgenommen und zunächst mit neutralem Bleiacetat gefällt. Hierdurch wird der im alkoholischen Auszug enthaltene Gerbstoff und auch ein grofser Teil des Chlorophyllfarbstoffes gefällt. Nach dem Absetzen wurde filtriert und der Rückstand mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Das klare, stark bitter schmeckende, gelb gefärbte Filtrat wurde nochmals mit Bleiacetat geprüft, wodurch jedoch kein weiterer Niederschlag entstand.

Die wässrige Bitterstofflösung wurde hierauf mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert, der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt und die freie Essigsäure durch Digerieren mit fein geschlemmtem Baryumcarbonat entfernt, Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Baryumcarbonat wurde so eine schwach gelbe, rein bitter schmeckende Lösung erhalten, welche, wie vorher beschrieben, im Vacuumapparat zuletzt mit reinem Quarzsand zur Trockne gebracht wurde. Der Trockenrückstand wurde alsdann wieder mit absolutem Alkohol ausgezogen, nach dem Absetzen an einem kühlen Ort filtriert, das Filtrat durch Destillation auf ein kleineres Volumen gebracht und mit einem gleichen Volumen Äther gemischt. Hierbei wurde die Lösung des Bitterstoffes zuerst milchig trübe, jedoch nach einiger Zeit wieder klar und es zeigte sich nun, dafs die Gefäfswandung mit kleinen Krystallen besetzt war. Die ätherisch-alkoholische Lösung wurde abgegofsen, die Krystalle mit einer Äther-Alkoholmischung gut abgewaschen und gesammelt.

Die Krystalle waren von rein süfsem Geschmack und bestanden unter dem Mikroskop betrachtet, aus monoklinen Prismen. Die

wässrige Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung nicht direkt, sondern erst nach der Inversion mit verdünnter Säure. Bei der Polarisation zeigte die wässrige Lösung sich rechtsdrehend, jedoch konnte bei der geringen Ausbeute die spezifische Drehung nicht ermittelt werden. Die mit der invertierten Lösung mit Phenylhydrazin dargestellte Verbindung zeigte einen Schmelzpunkt von 204° C.

Aus den erhaltenen Thatsachen zu schliefsen, bestehen die erhaltenen Krystalle aus Rohrzucker. Die vom Rohrzucker befreite Äther-Alkohollösung des Bitterstoffes wurde, wie vorher beim ätherischen Pflanzenextrakte, vom Äther getrennt, mit Tierkohle entfärbt und der Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der zurückbleibende Bitterstoff zeigte dieselben Eigenschaften des aus dem Ätherextrakt gewonnenen.

Charakterisierung des Bitterstoffes (Menyanthin).

Der nach den ausgeführten Methoden erhaltene Bitterstoff war von gelber Farbe, terpentinartiger Konsistenz, neutraler Reaktion und rein bitterem Geschmack.

Im Dampfstrom in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, wurde er fest und zeigte glasigen Bruch. Er war leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schied sich aber aus letzterem unter Trübung in öligen Tröpfchen zum grofsen Teil wieder aus; schwerer war der Bitterstoff in kaltem Wasser und Äther löslich.

Ganz eigentümliches Verhalten zeigte die wässrige Lösung des Bitterstoffs gegen Alkaloidreagentien, Mit Wismuthjodid-Jodkalium entstand gelbe Fällung. Mit Quecksilberjodid-Jodkalium weisse Fällung. Mit Phosphormolybdaensaurem Natron, gelbe Fällung. Mit Gerbsäure, weisse Fällung. Mit Jodlösung, gelbe Fällung. Goldchlorid und Fehling'sche Lösung wurden reduziert.

Froehdes Reagens gab mit dem reinen Bitterstoff zuerst eine rotbraune Lösung, die später dunkel und missfarbig wurde.

Durch die eben erhaltenen Alkaloidreactionen veranlasst, wurde mit dem Bitterstoffe eine Prüfung auf Stickstoff vorgenommen, welcher jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

Beim Versetzen der wässrigen Bitterstofflösung mit Baryt und Kalkwasser trat in der Wärme ein süsslich-aromatischer Geruch auf, ebenso beim Behandeln mit verdünnten Säuren und der bittere Geschmack war verschwunden und konnte auch nicht wieder regeneriert

werden. Dafs auch der Bitterstoff nach längerer Zeit Zersetzung resp. Spaltung erfährt, zeigte eine kleine, in einem Glasröhrchen aufbewahrte Probe, welche dann nach $1^1/_2$ Jahren geöffnet, den Geruch nach Menyanthol und eine kleine Ausscheidung von Krystallen zeigte, die isoliert, die Reaktionen des bei der Säurespaltung auftretenden Kohlenhydrats zeigten.

Es war somit eine Spaltung des Bitterstoffes vor sich gegangen, deren Produkte weiter unten behandelt werden.

Zur weiteren Untersuchung wurde etwas Bitterstoff in einer Porzellanschale mit etwas Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der mit Wasser aufgenommene gelbe Rückstand war von bitterem Geschmack, gab mit Cyankaliumlösung eine tiefrote Färbung und vermochte Wolle gelb zu färben.

Ein anderer Teil der wässrigen Lösung wurde mit essigsaurem Natron und nachher mit Chlorcalcium versetzt, wodurch ein weisser in Essigsäure unlöslicher Niederschlag entstand. Aus den erhaltenen Reaktionen geht somit hervor, dafs durch die Oxydation des Bitterstoffes mit Salpetersäure, Pikrinsäure und Oxalsäure entstanden waren.

Ferner wurde etwas Bitterstoff mit Kalilauge im Silbertiegel eingedampft und der Rückstand vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Der Schmelzrückstand gab nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure übergossen einen schwachen Geruch nach Buttersäure und nach darauffolgendem Ausschütteln mit Äther beim Verdunsten des letzteren einen geringen krystallinischen Rückstand, welcher auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung durch die eintretende violette Färbung als phenolartiger Körper erkannt wurde.

Bei der, mit dem im Wasserstoffstrome getrockneten Bitterstoff vorgenommenen Elementaranalyse wurde gefunden:

I. Angewandte Substanz = 0.2351 C: 59,33, H: 7,43, O: 33,24.

II. Angewandte Substaez = 0,3207. C: 59,12, H: 7,39, O: 33,49.

Im Mittel C: 59,23, H: 7,41, O: 33,36.

Die von Kromayer angegebene Formel für Menyanthin ist $C_{30}H_{46}O_{14}$. Versucht man aus den erhaltenen Zahlen der Elementaranalysen eine Formel aufzustellen, so ergiebt sich die Formel $C_{88}H_{50}O_{14}$.

Spaltungsprodukte des Menyanthins.

Zur Untersuchung der Spaltungsprodukte des Menyanthins,

werde eine heissgesättigte, wässrige Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, im Kohlensäurestrome der Destillation unterworfen und zwei Drittel überdestillirt. Es wurde so ein trübes mit Öltöpfchen vermischtes Destillat von angenehm süsslich, aromatischem Geruch, jedoch keineswegs an Benzaldehyd errinnerud, erhalten.

Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther zum grossen Teil abdestillirt und der letzte Rest durch freiwilliges Verdunsten entfernt. Der Rückstand wurde im Exsiccator über Chlorcalcium vollends getrocknet und stellte so eine gelbliche, ölige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit dar.

Dieselbe war von saurer Reaction, zeigte ausgesprochenen Aldehydcharakter, indem sie sowohl mit Fuchsinschwefligersäure die bekannte violette Färbung gab, als auch mit ammoniakalischer Silberlösung Silberspiegel lieferte.

Bringt man einen Tropfen des mit dem Namen Menyanthol bezeichneten Spaltungsproduktes auf einen Porzellanteller und fügt einige Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung hinzu, so tritt beim Verreiben mit einem Glasstab die, die Phenole charakterisierende violette Farbe auf, sodafs das Menyanthol nicht nur ein Aldehyd sondern auch ein phenolartiger Körper zu sein scheint. Es gelang mir durch Vermischen einer alkoholischen Menyanthollösung mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in essigsaurem Natron eine in orangeroten Blättchen krystallisierende Verbindung des Menyanthol's mit Phenylhydrazin zu erhalten, dessen weitere Untersuchung später folgen wird.

Bringt man etwas Menyanthol und Kalilauge in einem Silbertiegel zusammen, verdunstet zur Trockne und erhitzt vorsichtig bis zum Schmelzen, so erhält man nach der Aufnahme des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdunsten des letzteren, einen geringen krystallinischen Rückstand, welcher mit Eisenchlorid die oben angeführte Phenolreaktion giebt.

Die Elementaranalyse des Menyantholes ergab;

I. Angewandte Substanz = 0,1148	II. Angewandte Substanz = 0,154	Im Mittel
C 66,04	65,81	65,97 %
H 8,69	8,85	8,77 %
O 25,37	25,34	25,26 %

Kromayer giebt für das Menyanthol die Formel C_8H_8O an; diese ist aber sehr unwahrscheinlich, da sich erstens der Körper nicht nur als Aldehyd, sondern auch als Phenol charakterisiert, zweitens wurden bei der Oxydation des Menyanthols mit Kaliumpermanganat, mit Aether und Verdunsten desselben nicht nur feine Nadeln, welche Kromayer als Menyanthsäure bezeichnet erhalten, sondern der Verdunstungsrückstand roch deutlich auch nach Buttersäure, sodafs das Menyanthol jedenfalls noch Seitenketten enthält, die bei der Oxydation abgespalten werden.

Versucht man aus den erhaltenen Elementaranalysen eine Formel aufzustellen, so ergiebt sich für die einfachste atomistische Verbindung $C_7H_{11}O_2$; in Wirklichkeit wird aber die Formel gröfser angenommen werden müssen, worauf schon die Spaltungsprodukte des Menyanthols hinweisen.

Der bei der Destillation der wässrigen Lösung des Menyanthins mit verdünnter Schwefelsäure gebliebene Rückstand wurde zunächst zur Entfernung eines sich abgeschiedenen harzigen Produktes mit Aether ausgeschüttelt, erhitzt und die freie Schwefelsäure mit feingeschlemmtem kohlensauren Baryt neutralisiert, der schwefelsaure Baryt abfiltriert und das Filtrat mit Tierkohle entfärbt.

Die so erhaltene farblose wässerige Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung, drehte die Polarisationsebene nach links, gab auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron eine krystallinische Fällung, deren Schmelzpunkt bei 205° C. lag und war mit Hefe gährungsfähig.

Der Verdunstungsrückstand stellte eine gelbe, gummiartige, geschmacklose Mafse dar, welche auf die Weise gereinigt wurde, dafs sie mit Methylalkohol ausgekocht, und aus einer Lösung mit Aether als weifse Flocken gefällt wurde.

Der Reduktionswert wurde nach Allihn festgestellt und gefunden, dafs 1,0 Substanz = 0,657 Cu, entsprachen.

Die specifische Drehung betrug $\alpha_D = -37^0$. Bei der Oxydation des Körpers mit Salpetersäure konnte nur Oxalsäure erhalten werden.

Kromayer bezeichnet den erhaltenen Körper als gährungsfähigen Zucker und Liebelt als Traubenzucker, dafs hier aber kein Traubenzucker vorliegt, zeigt schon die Linksdrehung der Polarisationsebene.

Isolierung des Bitterstoffes aus Erythraea centaurium.

Die Isolierung des Bitterstoffes aus Erythraea centaurium aus dem aetherischen und alkoholischen Extrakt geschah genau in derselben, mit den Extrakten von Menyanthes trifoliata ausgeführten Weise. Einen Unterschied zeigte jedoch hierbei das alkoholische Extrakt von Erythraea centaurium,

Nachdem der Bitterstoff aus demselben wie oben ausgeführt isoliert und die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Aether gemischt wurde, entstand ein weifser, flockiger Niederschlag, der von der Aether-Alkohollösung getrennt und mit einer Aether-Alkoholmischung gut ausgewaschen wurde.

Die erhaltene amorphe Masse war von süfsem Geschmack und wurde zur weiteren Reinigung in heifsem Methylalkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Die Methylalkohollösung wurde im Exsiccator über Schwefelsäure langsam verdunstet und so, neben einem klaren farblosen Syrup, zu Drusen zusammengewachsene Krystalle erhalten. Syrup und Krystalle waren von süfsem Geschmack und wurden auf mechanischem Wege getrennt. Zur weiteren Bestimmung wurden beide im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet, getrocknet, gewogen, in Wasser gelöst und die Lösungen auf 50 cbcm bei 15° C. aufgefüllt.

Die Lösung des krystallisierten Körpers zeigte bei der Polarisation + 4°21′, nach dem Erhitzen auf 100° C, und wieder Abkühlen nur noch + 2°47′, zeigte also Birotation. Hieraus berechnet sich mit Berücksichtigung des specifischen Gewichts der Lösung und der angewandten Menge Substanz die specifische Drehung vor dem Erhitzen α_D = + 38°21′, nach dem Erhitzen α_D = + 38°21′.

Die Lösung des Syrups zeigte auf dieselbe Weise behandelt bei der Polarisation + 2°10′, aber keine Birotation. Die specifische Drehung wurde wie oben berechnet und α_D = + 37°37′ gefunden.

Die von beiden Körpern erhaltenen Phenylhydrazinverbindungen zeigten beide einen Schmelzpunkt von 201° C.

Der nach Allihn bestimmte Reduktionswert ergab;

für den krystallisierten Körper 1,0 = 1,90 Cu.
für den Syrup 1,0 = 1,885 Cu.

Aus dem ganzen Verhalten der beiden Substanzen geht hervor, dafs der krystallinische Körper Dextrose mit etwas Laevulose, der

Syrup ein Gemisch von Laevulose und Dextrose ist; was darauf beruht, dafs beide Kohlehydrate nur mechanisch getrennt werden konnten.

Die von den Kohlehydraten befreite Aether-Alkohollösung des Bitterstoffes wurde, wie es bei Menyanthes trifoliata beschrieben ist, zunächst wieder vom Aether befreit, mit Tierkohle entfärbt, worauf nach dem Abdestillieren des Alkohols im Kohlensäurestrom der Bitterstoff rein erhalten wurde.

Charakterisierung des Bitterstoffes. (Erythrocentaurin.)

Der nach den oben ausgeführten Methoden erhaltene Bitterstoff, welcher von Mehn mit dem Namen Erythrocentaurin belegt worden ist, stellte eine kaum gefärbte, terpentinartige Masse von rein bitterem Geschmack und neutraler Reaktion dar.

Beim Trocknen des Bitterstoffes in einer Wasserstoffatmosphäre im Dampfstrom wurde derselbe fest und zeigte glasigen Bruch. Derselbe war leicht in Alkohol und heifsem Wasser löslich, schied sich aber beim Erkalten der wässerigen Lösung znm Teil wieder aus; schwerer war er in Aether und kaltem Wasser löslich.

Ein Versuch das Erythrocentaurin krystallinisch zu erhalten war erfolglos.

Die wässrige Lösung des Erythrocentaurins zeigte das nämliche Verhalten gegen Alkaloidreagentien wie das Menyanthin.

Mit Wismuthjodid-Jodkalium entstand gelbe Fällung. Mit Phosphormolybdaensaurem Natron gelbe Fällung. Mit Gerbsäure weifse Fällung. Mit Jodlösung gelbe Fällung. Goldchlorid und Fehlingsche Lösung wurden reducirt. Froehde's Reagens gab mit dem reinen Bitterstoff eine rotbraune Lösung, welche später dunkel gefärbt wurde.

Bei der vorgenommenen Prüfung des Erythrocentaurins auf Stickstoff konnte derselbe nicht nachgewiesen werden. Bei der Behandlung der wässrigen Erythrocentaurinlösung mit Barytwasser, Kalkwasser, sowie auch mit verdünnten Mineralsäuren trat unter Verschwinden des Bitterstoffes genau derselbe süfslich aromatische Geruch, wie ihn das Menyanthin bei derselben Behandlung gab, auf.

Bei der Oxydation des Erythrocentaurins mit Salpetersäure, auf dieselbe Weise wie es beim Menyanthin beschrieben, konnte ebenfalls Pikrinsäure und Oxalsäure nachgewiesen werden. Beim vor-

sichtigen Schmelzen des Erythrocentaurins mit Kalihydrat im Silbertigel, trat auch hier beim Versetzen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auf und beim Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether und Verdunsten des letzteren konnten ebenfalls im Verdunstungsrückstand mit verdünntem Eisenchlorid Phenole nachgewiesen werden.

I. Angewandte Substanz = 0,341	II. Angewandte Substanz = 0,4226	Im Mittel
C 53,10	53,24	C 53,17
H 7,06	7,06	H 7,06
O 39,84	39,70	O 39,77

Versucht man aus den durch die Elementaranalysen gefundenen Zahlen eine Formel aufzustellen, so ergiebt sich für die einfache atomistische Verbindung die Formel $C_9H_{14}O_5$.

Spaltungsprodukte des Erythrocentaurins.

Wie schon oben angedeutet wurde, trat bei der Behandlung des Erythrocentaurins in wässriger Lösung mit verdünnten Säuren süfslich aromatischer Geruch auf, der beim Behandeln des Menyanthins mit verdünnten Säuren entstand und von dem Spaltungsprodukt desselben herrührte.

Es wurde daher eine heifsgesättigte, wässrige Lösung des Erythrocentaurins mit verdünnter Schwefelsäure einer Destillatiou im Kohlensäurestrom unterworfen und zwei Drittel überdestilliert. Das Destillat war durch suspendierte Oeltröpfchen trübe.

Durch Ausschütteln des Destillats mit Aether wurde nach dem Verdunsten des letzteren eine kleine Menge einer gelben, öligen, sauer reagierenden Flüssigkeit erhalten, die denselben Geruch wie das Menyanthol hatte.

Das erhaltene Spaltungsprodukt des Erythrocentaurins zeigte ebenfalls ausgesprochenen Aldehydcharakter, indem es sowohl mit Fuchsinschwefligersäure die violette Färbung gab, als auch mit ammoniakalischer Silberlösung Silberspiegel lieferte.

Beim Vermischen eines Tropfens des Spaltungsproduktes mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, durch Verreiben auf einem Porzellanteller vermittelst eines Glasstabes, trat auch hier die violette, die Phenole charakterisierende Färbung auf. Ebenso wurde auch beim vorsichtigen Schmelzen des Spaltungsproduktes mit Kalihydrat im Silbertiegel nach der Aufnahme mit verdünnter Schwefelsäure,

Ausschütteln der Lösung mit Äther und Verdunsten des letzteren, ein Rückstand erhalten, der mit Eisenchlorid ebenfalls die oben angeführte Phenolreaktion gab.

Eine Verbrennung des Spaltungsproduktes konnte nicht ausgeführt werden, da bei der Destillation des Erythrocentaurins mit verdünnter Schwefelsäure reichlich harzige Produkte entstanden, sodafs die Ausbeute sehr gering war.

Der bei der Destillation gebliebene Rückstand wurde nun zur Entfernung der harzigen Produkte mit Äther ausgeschüttelt, die Schwefelsäure wie vorher mit kohlensaurem Baryt gefällt, filtriert, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit heifsem Methylalkohol aufgenommen und aus dieser Lösung auf Zusatz von Äther ein weifser flockiger Körper gefällt, der zu einer gummiartigen, geschmacklosen Masse zusammenballte.

Die wässrige Lösung des erhaltenen Körpers reduzierte Fehling'sche Lösung und zwar betrug der Reduktionswert für 1,0=0,624 Cu; drehte die Polarisationsebene nach rechts $\alpha_D = +15^0\ 3'$, gab mit Phenylhydrazin eine Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 205^0 C. lag und war mit Hefe gährungstähig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure konnte nur Oxalsäure erhalten werden.

Es war somit gelungen, zwei Spaltungsprodukte des Erythrocentaurins zu erhalten; ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, welches genau die Eigenschaften des Menyanthols zeigt und vielleicht als Erythrocentaurol bezeichnet werden kann; ferner einen Körper, welcher die Reaktionen der Glykosegruppe giebt, sich aber vom Traubenzucker durch seine Geschmacklosigkeit unterscheidet.

Mehn konnte keine Spaltungsprodukte erzielen: es ist überhaupt sehr zweifelhaft, ob der von ihm erhaltene, geschmacklose, krystallinische Körper der Bitterstoff von Erythraea centaurium war.

Die in Menyanthes trifoliata vorkommenden Fettsäureester.

Zur Ermittelung der in Menyanthes trifoliata vorkommenden Fettsäureester wird der beim Erschöpfen des ätherischen Pflanzenauszuges mit heifsem destillierten Wasser zur Gewinnung des Bitterstoffes bleibende Rückstand zunächst mit der dreifachen Menge einer 8prozentigen alkoholischen Kalilauge, deren Alkoholgehalt 70 Proz. beträgt, während 6 Stunden in einem Kolben mit Rückflufskühler auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Der Alkohol wird nun

abdestilliert, der Rückstand mit heifsem destillierten Wasser aufgenommen und in die heifse Lösung zur Bindung des noch vorhandenen freien Alkalis Kohlensäure eingeleitet.

Hat man sich überzeugt, dafs kein freies Alkali mehr vorhanden, so wird das ganze Produkt auf dem Wasserbade mit reinem Quarzsand zur Trockne gebracht und zur Entfernung der letzten Spuren Feuchtigkeit in feinzerteiltem Zustande im Schwefelsäureexsiccator vollends ausgetrocknet. Das so erhaltene schwarzgrün gefärbte Produkt wurde nun weiter in einem kupfernen Extraktionsapparat mit wasserfreiem Äther so lange ausgezogen, bis der abfliefsende Äther nur noch wenig gefärbt war, was bei der sechsten Extraktion statt hatte.

Diese Extraktion mit Äther hat den Zweck, die Kaliseifen von den Alkoholen und zum Teil auch vom Farbstoff zu trennen; erstere sind in wasserfreien Äther unlöslich und bleiben daher bei der Extraktion zurück.

Ätherauszug aus den Seifen. Der durch Extraktion vermittelst Äther aus dem Verseifungsprodukt gewonnene Auszug hinterliefs nach dem Abdestillieren des Äthers eine rotgelb gefärbte Masse von Butterkonsistenz. Um aus dieser Masse event. mit übergegangene Spuren von Kaliseifen zu entfernen, wurde dieselbe mit einem 20prozentigen Alkohol längere Zeit im Wasserbade digeriert, der Alkohol abgegossen und der Rückstand noch zu wiederholendlichen Malen auf dieselbe Weise ausgezogen. In dem Alkoholauszug waren nach dem Verdunsten desselben Spuren von Seifen nachzuweisen.

Durch Versuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln wurde gefunden, dafs die durch Extraktion vermittelst Äther aus den Seifen erhaltene rotgelbe Masse in siedendem Aceton zwar löslich war, jedoch beim Abkühlen auf ca. 40° C. ein sehr voluminöser Niederschlag, der durch anhaftenden Farbstoff noch stark gefärbt war, entstand. Derselbe wurde schnell von der Acetonlösung durch Filtrieren getrennt und durch häufiges Lösen und Abscheidenlassen aus siedendem Aceton, zuletzt aus Benzol und Chloroform als ein weifser, amorpher Körper erhalten.

Der erhaltene Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 79° C. In allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, war er in der Wärme löslich und wurde aus

konzentrierten Lösungen beim Erkalten derselben zum Teil wieder abgeschieden. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelte der Körper brenzliche Dämpfe und verbrannte mit heller Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Bei der vorgenommenen Elementaranalyse wurde gefunde :

	I.	II.	Im Mittel:	Cerylalkohol verlangt:
C	82,24	82,17	82,20	81,82
H	14,35	14,08	14,21	14,14
O	3,41	3,75	3,59	4,04

Aus dem gefundenen Schmelzpunkt von 79° C. und den Elementaranalysen geht hervor, dafs der vorliegende Körper Cerylalkohol $C_{27}H_{54}O$ ist.

Aus der von Cerylalkohol befreiten Acetonlösung schied sich ferner beim Stehen in der Kälte ein Körper aus, der ebenfalls durch anhaftenden Farbstoff gelbrot gefärbt war. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Aceton und später aus Benzol wurden nahezu farblose, fettglänzende Krystallnadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 162° C. lag. Aus dem gefundenen hohen Schmelzpunkt der Krystalle konnte man schliefsen, dafs kein Alkohol der Fettsäurereihe vorlag, sondern dafs der Körper der aromatischen Reihe angehören müsse. Aus naheliegenden Gründen wurde auf einen cholesterinartigen Körper geschlossen und folgende Reaktionen mit demselben vorgenommen.

1) Einige Krystalle wurden in ca. 1 cbcm reiner konz. Schwefelsäure gelöst und eine Spur Jod hinzugefügt; hierbei wurde die Lösung bald violett und ging dann später in blau und grün über.

2) Einige Krystalle wurden in 2 cbcm Chloroform gelöst, 2 cbcm reine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,76 hinzugefügt und anhaltend geschüttelt. Die Schwefelsäure färbte sich anfangs gelb und nach längerer Einwirkung blutrot und teilte auch der überstehenden Chloroformschicht die Farbe mit, welche später noch in rotviolett überging. Erwärmt man anfangs gelinde, so treten die Reaktionen sofort ein. Schwefelsäure und Chloroform zeigten bei dieser Reaktion eine starke grüne Fluorescenz.

3) Gieſst man einige Tropfen der vorher erhaltenen Chloroformlösung in eine kleine flache Porzellanschale, so geht die rotviolette Farbe bald in blau, dann in grün über und wird schliefslich gelblich mifsfarbig.

4) Zu einer kaltgehaltenen Lösung des krystallisierten Körpers in Essigsäureanhydrid wurde vorsichtig eine Spur konz. Schwefelsäure hinzugefügt, wodurch die Lösung sofort tief blau gefärbt wird und später in grün und gelb übergeht. Bei dieser Reaktion genügt es, wenn man eine Spur konz. Schwefelsäure mit dem Glasstab hinzufügt; bei gröfseren Mengen tritt sonst sofort die grüne Färbung auf.

5) Einige Krystalle wurden in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und die Salpetersäure dann auf dem Wasserbade verjagt. Es hinterblieb dabei ein gelber Rückstand, der, noch warm mit etwas Ammoniak betupft, sofort rot wurde.

Aus allen diesen Reaktionen, welche der krystallisierte Körper in Übereinstimmung mit dem Gallencholesterin gegeben hatte, geht hervor, dafs derselbe auch ein Cholesterin war.

Zur weiteren Reinigung wurde das Cholesterin noch aus heifsem Eisessig umkrystallisiert und daraus in weifsen, fettglänzenden Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt wurde nochmals festgestellt und derselbe wiederum bei 162° C. gefunden.

Zur vollständigen Beseitigung von etwa vorhandenem Krystallwasser wurde das lufttrockene Cholesterin im Luftbad bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet und 6,16 Proz. Krystallwasser gefunden. Bei der vorgenommenen Elementaranalyse des krystallwasserfreien Cholesterins wurde gefunden:

	I.	II.
C	80,98	80,81
H	11,68	11,58
O	7,34	7,61

Die bestehenden Formeln für Cholesterin verlangen für die Formel:

	I. $C_{26}H_{44}O$	II. $C_{25}H_{44}O$
C	83,87	83,08
H	11,82	11,73

Versucht man aus den bei der Elementaranalyse des oben beschriebenen Cholesterins erhaltenen Zahlen eine Formel aufzustellen, so stöfst man auf die interessante Thatsache, dafs Kohlenstoff und Wasserstoff annähernd in demselben Verhältnis zu einander stehen wie in den beiden von Beilstein angeführten Cholesterinformeln. Versucht man nun aus den gefundenen Zahlen eine Formel zu bilden und setzt O = 1, so findet man $C_{14}H_{24}O$.

Zieht man den hohen Schmelzpunkt in Betracht, so geht daraus hervor, dafs die aufgestellte Formel nicht die eigentliche sein kann: vielmehr liegt hier die Vermutung nahe, dafs das gefundene Cholesterin ein zweiwertiger Alkohol ist, dem vielleicht die Formel $C_{28}H_{48}O_2$ zukommt.

Bezieht man auf diese Formel das gefundene Krystallwasser, so erhält man $1^1/_2\ H_2O$; sodafs dem Cholesterin vielleicht die Formel $C_{28}H_{48}O_2 + 1^1/_2\ H_2O$ zukommt.

Isolierung des roten Farbstoffes aus dem Aetherauszug der Seifen.

Zur Isolierung des roten Farbstoffes aus dem Atherauszug der Seifen wurden die bei der Gewinnung des Cerylalkohols und Cholesterins zurückbleibenden, rotgelb gefärbten Acetonlösungen der Destillation unterworfen und der Rückstand mit heifsem Methylalkohol behandelt. Es zeigt sich dabei, dafs der Farbstoff darin nicht löslich war und als extraktartige Masse sich am Boden des Gefäfses abschied. Der Farbstoff wurde nun zu wiederholten Malen mit heifsem Methylalkohol ausgewaschen, dann mit Benzol aufgenommen und letzteres im Wasserbade verjagt.

Der so erhaltene Farbstoff war eine zähflüssige Masse von rotgelber Farbe, leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Methylalkohol.

Spectralanalytische Untersuchung des Farbstoffes.

Die spectralanalytischen Untersuchungen wurden im physikalischen Institut zu Erlangen unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann ausgeführt.

Zu den Untersuchungen diente ein Kirchhoff-Bunsen'scher Spectralapparat. Die Skala des Apparates enthält 180 Teilstriche und wurden dieselben nach genauer Justierung mit der Natriumlinie auf 50 eingestellt und blieb so diese Einstellung für alle Untersuchungen. Zur Beleuchtung diente Gaslicht. Die Kurve der Wellenlängen wurde nach charakteristischen Linienspectren gezeichnet, indem die Rowland'schen Wellenlängen zu Grunde gelegt wurden.

Zur spectralanalytischen Untersuchung des Farbstoffes wurden Lösungen desselben in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff hergestellt, und zwar ein Teil des Farbstoffes

in 100 ccm des Lösungsmittels. Die Dicke der zu durchstrahlenden Schicht betrug stets 12 mm.

Bei der Untersuchung zeigten sämtliche Lösungen einen Absorptionsstreifen im Rot, sowie totale Absorptionsstreifen im Rot und Grün. Mit der Zunahme der Dispersion des Lösungsmittels rückte der Absorptionsstreifen im Rot immer mehr nach der Seite der längeren Wellenlängen und bestätigte so das Kund'sche Gesetz. Folgende Tabelle giebt nach der Dispersion der Lösungsmittel geordnet Beginn und totale Absorption im Rot und Grün, sowie die Breite des Absorptionsstreifen im Rot und dessen Mitte an. Die Wellenlängen sind in $\mu\mu$ angegeben.

Lösung	Absorpt. im Rot. Wellenl. in $\mu\mu$.		Absorptionsstr. i. Rot. Wellenlängen in $\mu\mu$.			Absorpt. im Grün. Wellenl. in $\mu\mu$.	
	Total	Beginn	von	bis	Mitte	Beginn	Total
Aceton . . .	765	667	647	625	636	532,5	515
Äther	705	675	642	629	636	525	513
Chloroform .	710	673	650	630	640	547	534
Benzol . . .	730	705	660	628	644	545	533
Schwefelkohlenstoff	745	698	660	630	645	560	547,5

Zur weiteren Untersuchung des Farbstoffes wurde derselbe mit einer 20prozentigen alkoholischen Kalilauge, deren Alkoholgehalt 90 Proz. betrug, in einem Kolben während 8 Tage am Rückflufskühler im Wasserbade erhitzt.

Der Alkohol wurde dann verjagt, der Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen, erhitzt und Kohlensäure zur Bindung des freien Alkalis eingeleitet. Der Farbstoff wurde durch die Aufnahme mit Wasser ausgeschieden und mehrmals mit heifsem Wasser ausgewaschen. Die konzentrierten Waschwässer gaben beim Versetzen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure kleine Mengen Fettsäuren.

Der abgeschiedene Farbstoff wurde darauf im Wasserbade vom anhaftenden Wasser befreit und mit Aceton aufgenommen. Aus dieser Lösung schied sich nach längerem Stehen Cholesterin ab und wurde als solches nachgewiesen.

Es war also durch Behandlung mit starker Kalilauge gelungen, aus dem Farbstoff sowohl Fettsäuren, als auch Cholesterin abzuspalten.

Nach dem Verdunsten des Acetons hinterblieb wieder ein rotgelber Farbstoff von Extraktconsistenz.

Es wurde eine nochmalige, spectralanalytische Untersuchung des Farbstoffes unter genau denselben Bedingungen wie vorher angestellt, nur dafs dies Mal zur Beleuchtung Sonnenlicht diente. Hierbei wurde gefunden, dafs der Absorptionsstreifen, sowie auch die Absorption im Rot in allen Lösungen verschwunden war und sich nur noch eine totale Absorption im Grün zeigte.

Die folgende Tabelle wie vorher aufgestellt giebt den Beginn der totalen Absorption im Grün an.

Lösung	Totale Absorption im Grün. Wellenlängen in μ. μ.
Aceton	512
Aether	508
Chloroform	527
Benzol	525
Schwefelkohlenstoff	545

Die bei der spectralanalytischen Untersuchung des Farbstoffes gefundenen Absorptionsstreifen fallen nicht mit dem des Chlorophylls (*A* 655-685) zusammen, sodafs eine Anwesenheit von Chlorophyllfarbstoff nicht angenommen werden kann. Das Verschwinden des Absorptionsstreifens im Rot bei der weiteren Verseifung des Farbstoffes und die dabei abgespaltenen Fettsäuren und Cholesterin, lassen zu der Vermutung kommen, dafs der Farbstoff in naher Beziehung zu den Fettsäureestern des Cholesterins steht und als Carotin betrachtet werden darf.

Die Bestandteile der aus Menyanthes hergestellten Seifen.

Zur Bestimmung der Fettsäuren in Menyanthes trifoliata, wurden die mit der Extraktion mit Aether zurückbleibenden Kaliseifen mit heifsem Wasser aufgenommen, filtriert und zur Prüfung auf flüchtige Fettsäuren wie folgt behandelt. Zur Prüfung auf flüchtige Fettsäuren wurde die oben erhaltene Kaliseifenlösung in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt unk direkt einer Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen, Das erhaltene Destillat war von saurer Reaktion ,aufserdem waren Spuren einer festen Fettsäure mit übergegangen, welche durch Filtration entfernt wurden.

Das die leicht flüchtigen Fettsäuren enthaltende Destillat wurde nun zur Bindung und Untersuchung derselben mit kohlensaurem Natron neutralisiert und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein weifser, trockner Rückstand, der wie folgt näher geprüft wurde.

1) Ein Teil des Salzes wurde in wenig Wasser gelöst und einmal mit ammonikalischer Silberlösung, das andere Mal mit Quecksilberchlorid lösung versetzt, und gelang es beide Male die Reduktionserscheinungen, welche die Ameisensäure charakterisiert, zu erhalten.

2) Ein anderer Teil des Salzes wurde in einem Glasröhrchen mit etwas arseniger Säure erhitzt, wobei deutlich der charakteristische Geruch nach Kakodyloxyd auftrat, der die Gegenwart von Essigsäure anzeigte.

3) Ein dritter Teil des Salzes wurde in einem Reagensglas mit Alkohol uud verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wobei neben Essigäther reichliche Mengen von Buttersäureäthyläther auftraten, wodurch die Anwesenheit von Buttersäure auch konstatiert war.

Es ist somit durch vorstehende Versuche die Anwesenheit von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure in Menyanthes trifoliata nachgewiesen.

Die nach der Dampfdestillation im Kolben zurückbleibenden Fettsäuren wurden nach dem Erstarren durch Filtrieren getrennt, das Filtrat mit kohlensaurem Baryt neutralisiert, vom schwefelsauren Baryt befreit und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch von 1 Volumen Aether und 2 Volumen Alkohol ausgeschüttelt, filtriert und verdunstet. Im Verdunstungsrückstand konnte weder durch saures schwefelsaures Kali noch mit Kupfersulfat und Kalilauge eine Glycerinreaktion erhalten werden.

Es war somit erwiesen, das in Menyanthes trifoliata keine Glycerinfettsäureester vorkommen.

Zur Prüfung zunächst auf die Säuren der Oelsäurereihe, wurden die oben bei der Prüfung auf Glycerin erhaltenen Fettsäuren nochmals mit wässriger Kalilauge verseift und die erhaltene Seifenlösung mit essigsaurem Blei gefällt.

Die so erhaltenen durch Chlorophyll stark gefärbten Bleisalze der Fettsäuren, wurden wiederholt mit heifsem Wasser gut ausge-

waschen, bis im Waschwasser kein essigsaures Blei mehr nachzuweisen war. Die Bleisalze wurden gut getrocknet, zum feinen Pulver zerrieben und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Der hierbei erhaltene stark grün gefärbte Aetherauszug wurde zur Zerlegung event. vorhandenen oelsauren Blei's mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei keine Fällung von Bleisulfat entstand. Beim Verdunsten des Aethers wurde eine geringe Menge eines schwarzgrün gefärbten Extraktes, welches aus Chlorophyll und kleinen Mengen unverseifter Ester bestand, erhalten. Die Abwesenheit der Oelsäure war somit erwiesen.

Zum Nachweis der festen Fettsäuren wurden die extrahierten Bleisalze mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, durch Auswaschen von Schwefelsäure befreit und getrocknet.

Die getrockneten Fettsäuren wurden, um sie von anhaftendem Farbstoff zu befreien, in Alkohol gelöst und zu wiederholten Malen mit Tierkohle in der Wärme behandelt. Auf diese Weise wurde eine gelbe Lösung der Fettsäuren erzielt. Der Alkohol wurde abdestilliert, die zurückbleibenden Fettsäuren getrocknet und zur weiteren Reinigung aus einer schwerschmelzbaren Retorte bei 300 mm Vacuum der Destillation unterworfen.

Durch die Schwierigkeit der Reinigung der Fettsäuren waren die Verluste so grofs, dafs mit der geringen Ausbeute direkt fraktionierte Fällungen mit essigsaurem Baryum vorgenommen werden mufsten. Es wurden so drei Fällungen erhalten.

I. Fällung, gefunden Ba = 21,55 %
II. Fällung, gefunden Ba = 21,34 %
III. Fällung, gefunden Ba = 21,23 %
} Im Mittel = 21,37 % Ba.

Palmitinsäure verlangt 21,16 % Ba.

Es ist somit erwiesen, dafs die gefundene Säure Palmitinsäure war.

Die geringen Fällungen, welche noch mit Bariumacetat erhalten wurden, zeigten an, dafs jedenfalls noch Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt in Menyanthes trifoliata enthalten sind, die aber wegen der geringen Ausbeute nicht bestimmt werden konnten.

Fassen wir die aus dieser Arbeit sich ergebenden Thatsachen kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Es ist in der Arbeit eine Methode zur Isolierung der Bitterstoffe aus Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium

gegeben, welche sich von den bisher bekannten durch gröfsere Einfachheit in den Operationen auszeichnet; zugleich aber auch die oxydierenden Einwirkungen der athmosphärischen Luft, sowie der in Anwendung kommenden Agentien möglichst vermeidet, was bei der Isolierung nnd Reindarstellung der Bitterstoffe von grofser Bedeutung ist.

2) Durch die Untersuchung der Bitterstoffe von Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium, sowie ihrer Spaltungsprodukte, ist erwiesen, dafs dieselben einheitliche Verbindungen von glycosidischer Natur sind.

3) Aus den Spaltungsprodukten der beiden Bitterstoffe, welche in ihren Reaktionen völlige Uebereinstimmung zeigen, geht hervor, dafs dieselben in sehr naher Beziehung zu einander stehen müssen.

4) Die in Menyanthes trifoliata enthaltenen Fettsäuren treten als Cholesterin- und Cerylester in der Pflanze auf.

5) Der aus Menyanthes trifoliata erhaltene rotgelbe Farbstoff scheint in naher Beziehung zu den Fettsäureestern des Cholesterins zu stehen und mit dem in Daucus Carota und vielen anderen Pflanzen vorkommenden Farbstoff, dem sog. Carotin, identisch zu sein.